

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-183704

(43)Date of publication of application : 30.06.1992

(51)Int.Cl.

C08F214/06
C08F216/14
C08F299/04

(21)Application number : 02-311584

(71)Applicant : TOKUYAMA SODA CO LTD

(22)Date of filing : 19.11.1990

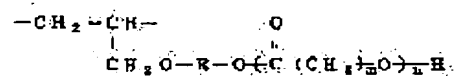
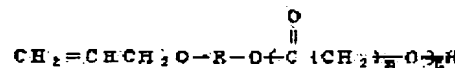
(72)Inventor : TAKADA KUNIAKI
SHIMADA KAZUNORI
TSUBOI KATSUFUMI

(54) VINYL CHLORIDE COPOLYMER AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject copolymer having excellent processability and having good Vicat softening temperature, impact strength and thermal stability by copolymerizing a specific allyl ester with vinyl chloride.

CONSTITUTION: An allyl ester of formula I [R is -R¹-(O R²)- [R¹ is (hydroxy) alkylene, phenylene; R² is alkylene; I is 0, 1]; m is 2, 4, 5; n is 1-500] is copolymerized with vinyl chloride to obtain the objective copolymer comprising 0.01-50mol% of monomer units of formula II and 50-99.99mol% of monomer units based on the vinyl chloride and having a number-average mol.wt. of 20000-600000.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-183704

⑮ Int. Cl.⁵

C 08 F 214/06
216/14
299/04

識別記号

MKG
MKZ
MRT

庁内整理番号

7602-4J
6904-4J
7142-4J

⑬ 公開 平成4年(1992)6月30日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑭ 発明の名称 塩化ビニル系共重合体及びその製造方法

⑯ 特 願 平2-311584

⑰ 出 願 平2(1990)11月19日

⑱ 発 明 者 高 田 邦 章 山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内
⑱ 発 明 者 島 田 一 紀 山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内
⑱ 発 明 者 坪 井 克 文 山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内
⑲ 出 願 人 徳山曹達株式会社 山口県徳山市御影町1番1号

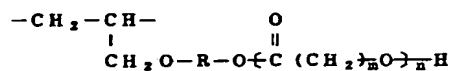
明 細 書

1. 発明の名称

塩化ビニル系共重合体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

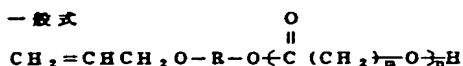
(1) 一般式



但し、Rは、 $-\text{R}_1-(\text{OR}_2)_l$ (但し、 R_1 はアルキレン基、ヒドロキシアルキレン基又はフェニレン基であり、 R_2 はアルキレン基であり、 l は0又は1である。)であり、 m は2、4又は5であり、 n は1～500の整数である。

で示される単量体単位0.01～50モル%と塩化ビニルに基づく単量体単位50～99.99モル%を含み、数平均分子量が2万～60万である塩化ビニル系共重合体。

(2) 一般式



但し、Rは、 $-\text{R}_1-(\text{OR}_2)_l$ (但し、 R_1 はアルキレン基、ヒドロキシアルキレン基又はフェニレン基であり、 R_2 はアルキレン基であり、 l は0又は1である。)であり、 m は2、4又は5であり、 n は1～500の整数である。

で示されるアリルエステルと塩化ビニルとを共重合させることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の塩化ビニル系共重合体の製造方法。

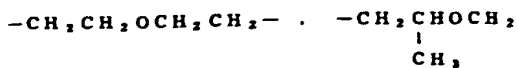
3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)


本発明は、加工性に優れた塩化ビニル系共重合体及びその製造方法に関するものである。

(従来技術及び発明が解決しようとする課題)

塩化ビニル樹脂は、その優れた物性によって広く使用されているが、成形加工時に加工温度を高くすると塩化水素を発生して塩化ビニル樹脂が分解する可能性がある。このため、塩化ビニル樹脂はポリオレフィンに比較して



$\text{CH}-$
 $|$
 CH_3 ,


 等を挙げることもできる。

前記一般式〔I〕中、 m は2、4又は5であれば良いが、一般式〔I〕中で示される単量体単位を与えるモノマーであるアリルエステルの合成の容易さから、 m は2又は5であることが好ましい。 m が3のアリルエステルの合成は困難である。

前記一般式(Ⅰ)中、 n は1~500の整数である。 n が500を超えた場合には、アリルエステルからなるマクロモノマーの分子量が大となるため、塩化ビニルとの共重合性が低下するという欠点を有する。

前記一般式(Ⅰ)で示される単量体単位と塩化ビニルに基づく単量体単位の比率は、前者が0.01~50モル%、後者が50~99.99モル%でなければならず、前者が0.02~25モル%、後者が75~99.98モル%

アルキレン基、ヒドロキシアルキレン基又はフェニレン基であり、 R_2 はアルキレン基であり、 l は 0 又は 1 である。) であり、 m は 2, 4 又は 5 であり、 n は 1 ~ 500 の整数である。

で示されるアリルエステルと塩化ビニルとを共重合する方法である。

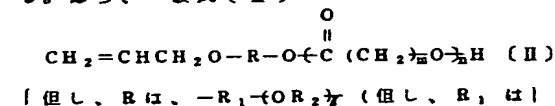
上記の方法で使用される一般式(Ⅱ)で示されるアリルエステルは以下のアリル系アルコールを出発物質として合成することが出来る。すなわち、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_7\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$ 等のアリル系アルコールの一種以上の存在下、 β -プロピオラクトン、 δ -ベロラクトン又は ϵ -カ

であることが好ましい。前記一般式〔Ⅰ〕で示される単量体単位の量が少なすぎると、得られる塩化ビニル系共重合体の成形加工性が不十分であり、逆に多すぎると得られる塩化ビニル系共重合体の軟化温度が著しく低下するため好ましくない。

本発明の塩化ビニル系共重合体は、一般に2万～60万の数平均分子量を有する。特に、成形加工性、熱安定性、耐衝撃性等の点から、数平均分子量は3万～20万の範囲であることが好ましい。

また、前記一般式(1)で示される單量体單位と塩化ビニルに基づく單量体單位はランダムに配列している。

本発明の増化ビニル系共重合体は、一般に次のような方法で好適に製造することができる。即ち、一般式〔II〕



フロラワトンを重合させることによって得ることが出来る。

塩化ビニルと前記一般式(Ⅱ)で示されるアリルエステルとの共重合は、懸濁重合、溶液重合、バルク重合、乳化重合及び沈澱重合のいずれの重合方法によっても行ない得る。好適な重合方法の一つである懸濁重合について、以下、具体的に述べる。

懸濁重合では、水媒体、油溶性重合開始剤の存在下に、前記一般式(II)で示されるアリルエステルと塩化ビニルとのラジカル共重合がエステルと塩化ビニルとの共重合体比率は、前記のとおり前者が0.01~50モル%で、後者が50~99.99モル%の範囲である。

塩化ビニル及び前記一般式〔Ⅱ〕で示されるアリルエステル以外の重合性単量体として公知の単量体、即ち、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘブテン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、

アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等を本発明の塩化ビニル系共重合体の物性を本質的に変化させない範囲で、例えば、塩化ビニル単量体に対して0.1～5モル%の範囲で共重合することも可能である。

水媒体の量は、塩化ビニルと前記一般式(Ⅱ)で示されるアリルエステル等の単量体の混合物に対して容重比で0.5～3倍が適当である。

油溶性重合開始剤は、例えば、ラウリルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジsec-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ2-メトキシエチルパーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシビバレート、tert-ブチルパーオキシネオデカネート、ジ3-メトキシブチ

ルパーオキシジカーボネート、ジ4-tert-ブチルシクロヘキシルパーオキシジカーボネート、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメトキシバレロニトリル、アセチルシクロヘキシルパーオキシスルホネート等の公知のラジカル重合開始剤であればよく、これらは、単独あるいは併用して使用される。油溶性重合開始剤の使用量は、単量体の混合物100重量部に対し0.001～2重量部が好ましい。

懸濁重合にさいしては、一般に分散剤が使用される。分散剤は、部分鹼化ポリ酢酸ビニル、メチルセルロース、メトキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどの公知の分散剤であればよく、これにさらに、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤を併用して使用してもよい。

これらの分散剤および界面活性剤の合計の使用量は、単量体の混合物100重量部に対し0.01～3重量部が好ましい。

以上述べた重合反応基質の仕込み順は、とくに制約はないが、前記一般式(Ⅱ)のアリルエステルと塩化ビニルとが重合開始剤に均一に溶け合っていることが好ましい。このためには、重合開始剤の予備かくはん、重合開始剤の後添加、前記一般式(Ⅱ)のアリルエステルと塩化ビニル混合溶液の別途調製等の方法を適宜、選択すればよい。

重合温度は、油溶性重合開始剤が、熱的に分解する温度であればよいが、一般的に30～80℃が好適である。

更に、上記した重合反応基質の他に、メルカプト系化合物、ジスルフィド系化合物、トリクロロエチレン等の塩素系化合物からなる公知の連鎖移動剤、ヘキサシン、ペンタン、ヘプタン等の前記一般式(Ⅱ)のアリルエステルを溶解する溶媒を添加してもよい。

重合操作や重合条件は公知の方法や条件が何ら制限なく採用される。

重合により生成した塩化ビニル系共重合体は、乾燥させた後、そのまま実用に供することが出来る。

〔作用及び効果〕

以上、述べてきた本発明の塩化ビニル系共重合体の効果を具体的に説明すると、まず、加工流動性に関しては、ポリマーカプロラク톤のアリルエステルを0.11モル%導入した数平均分子量60,000の塩化ビニル系共重合体は、数平均分子量43,000の塩化ビニル単独重合体よりも優れている。また、ビカント軟化温度、衝撃強度、熱安定性についても数平均分子量43,000の塩化ビニル単独重合体よりも優れている。

このように加工流動性が良好な原因は、現在のところ明確でないが、コモノマーとしての前記一般式(Ⅱ)で示されるアリルエステルを塩化ビニルと共重合することによって、

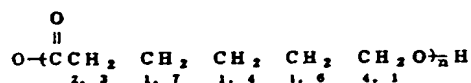
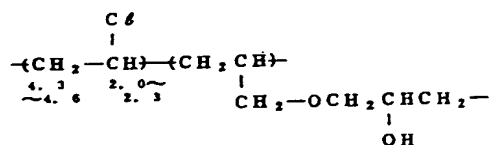
塩化ビニル系共重合体の分子間凝集力を低下させるためと考えられる。

本発明の塩化ビニル系共重合体は、加工流動性、ヒカフト軟化温度、衝撃強度及び熱安定性に優れている以外に、ポリラクトンを含含有するため、可撓性及び透明性にも優れており、射出成形あるいは押出成形により種々の用途に使用することが可能である。例えば、パイプの継手、OA機器ハウジング、窓枠等の硬質製品、あるいは、軟質フィルム、シート、ホース、チューブ、ガスケット等の軟質製品のいずれにも使用可能である。

実施例 1

容量5ℓのオートクレーブに、蒸留水2ℓ、酸化度75%のポリ酢酸ビニル3g、tert-ブチルペーオキシネオデカノート10g、数平均分子量7,900（前記一般式(Ⅱ)中の $n=68$ ）のポリ-ε-カプロラクトンのアリルエステル200g及び塩化ビニル800gを仕込み、60℃、5時間重合を行なつ

た。塩化ビニルの重合率は68%であつた。生成物をろ過、乾燥することにより、均一な白色微粒子を得た。この共重合体の数平均分子量(\bar{M}_n)を標準ポリスチレン換算により測定したところ、48,000であつた。更にこの共重合体をテトラヒドロフランとアセトニトリルより沈澱精製した。この共重合体の一部をフィルム化し、その赤外線吸収スペクトルを測定した結果を第1図に示した。それより、C-Hの伸縮振動が $3,000\text{ cm}^{-1}$ 付近に、C=Oの伸縮振動が $1,720\text{ cm}^{-1}$ に、C-Cの伸縮振動が $600\sim 700\text{ cm}^{-1}$ に存在することがわかつた。また、 ^1H -核磁気共鳴スペクトル($^1\text{H-NMR}$)を測定した結果を第2図に示すが以下のようなスペクトルに基づくものであることがわかつた。



また、ポリ塩化ビニルと、ポリ-ε-カプロラクトンの $^1\text{H-NMR}$ の積分曲線よりこのポリ塩化ビニル共重合体中にポリ-ε-カプロラクトンのアリルエステルが12.5重量% (0.12モル%) 共重合していることがわかつた。

実施例 2～14

容量5ℓのオートクレーブに蒸留水2ℓ、酸化度75%のポリ酢酸ビニル3g、tert-ブチルペーオキシネオデカノート1g、種々の分子量のポリ-ε-カプロラクトンのアリルエステルと塩化ビニルを仕込み、表1の条件下で重合を行なつた。その後、生成物をろ過、乾燥することにより均一な白色微粒子を得た。この重合体の分子量は実施例1と同様の方法により測定した。これらの結果を表1に示した。

実施例	ポリ-β-プロピラクトンのアリルエステル			増化ビニル 仕込量 (g)	重合条件		重合率 (%)	増化ビニル系共重合体		
	一般式(II)中のR	数平均分子量・ α	仕込量 (g)		温度 (℃)	時間 (hr)		一般式(I)で示される 単量体単位の数 量(モル%)	数平均 分子量	IR特性吸収
2	$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$	1,100	50	950	60	5	65	0.30	58,000	1720 cm^{-1}
3	$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$	3,500	50	950	60	5	63	0.11	60,000	-C-O- 結合 O
4	$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$	10,400	50	950	60	5	67	0.04	61,000	$600\sim700\text{ cm}^{-1}$
5	$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$	4,100	100	900	55	6	60	0.18	70,000	C-C 結合
6	$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$	8,300	100	900	55	6	63	0.10	71,000	
7	$\text{-CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{-}$	1,200	50	950	55	6	69	0.54	68,000	
8	$\text{-CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{-}$	2,900	100	900	55	6	65	0.35	65,000	
9	$\text{-CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{-}$	9,500	150	850	55	6	65	0.17	50,000	
10	$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$	900	100	900	65	6	68	0.80	47,000	
11	$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$	5,200	300	700	65	6	59	0.63	41,000	
12	$\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-}$	11,000	50	950	60	5	66	0.04	61,000	
13	$\text{-CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)-}$	5,100	50	950	60	5	63	0.06	60,000	
14	$\text{-CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)-}$	4,300	50	950	60	5	60	0.08	60,000	

・1 GPCによる標準ポリステレン換算

(18)

実施例 15

容量5ℓのオートクレーブに蒸留水2ℓ、
増化度75%のポリ酢酸ビニル3g、tert-
ブチルパーオキシネオデカノエート1g、

$$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{H}$$

(数平均分子量332, $\alpha=3$) 300gと
増化ビニル700gを仕込み、60℃で5時
間重合した。増化ビニルの重合率は63%で
あった。生成物をろ過、乾燥することにより、
均一な白色微粒子を得た。更に、この共重合
体の一部をテトラヒドロフランとアセトニ
トリルより沈殿精製した。この共重合体の一
部をフィルム化し、その赤外線吸収スペクト
ルを測定した結果、-O-Hの伸縮振動が2,2
00~3,600 cm^{-1} に、C-Hの伸縮振動が
3,000 cm^{-1} 付近に、C=Oの伸縮振動が1
720 cm^{-1} に、C-Cの伸縮振動が600
~700 cm^{-1} に存在することがわかった。ま

た、この共重合体を元素分析することにより、
β-プロピオラクトンのアリル系エステルが
23.6重量% (7.1モル%) 共重合している
ことがわかった。なお、この共重合体の数平
均分子量は41,000 (GPCによる標準ポ
リステレン換算) であった。

実施例 16

容量5ℓのオートクレーブに蒸留水2ℓ、
増化度75%のポリ酢酸ビニル3g、tert-
ブチルパーオキシネオデカノエート1g、



(数平均分子量1,100, $\alpha=10$) 200
gと増化ビニル800gを仕込み、60℃で
5時間重合した。増化ビニルの共重合率は6
5%であった。生成物をろ過、乾燥すること
により、均一な白色微粒子を得た。更に、こ
の共重合体の一部をテトラヒドロフランと
アセトニトリルより沈殿精製した。この共重
合体の一部をフィルム化し、その赤外線吸収ス

ベクトルを測定した結果、 $-O-H$ の伸縮振動が $3,200 \sim 3,600 \text{ cm}^{-1}$ に、 $C-H$ の伸縮振動が $3,000 \text{ cm}^{-1}$ 付近に、 $C=O$ の伸縮振動が $1,720 \text{ cm}^{-1}$ に、 $C-C$ の伸縮振動が $600 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ に存在することがわかった。また、この共重合体を元素分析することにより、 δ -バレロラクトンのアシル系エステルが121重量% (111モル%) 共重合していることがわかった。この共重合体の数平均分子量は44,000 (GPCによる標準ポリスチレン換算) であった。

実施例17～32

実施例1～16で製造した塩化ビニル系共重合体の物性評価を下記に従い実施した。結果を表2に示した。

(1) 熱ロールによるシートの作製

塩化ビニル系共重合体100重量部に、フタルスズマレート系安定剤(日東化成製TVS-N-2000E)4重量部を加え、これを160℃の熱ロールによって5分間

た。

- (6) (4)で作製した厚さ4mmのプレスシートから1cm角の試験片を作成して、ポリスチレン及びアクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体(ABS)のシートではさみ、300gの荷重下に70℃で5日間放置し、移行性をテストした。ポリスチレン及びABSのシートの表面状態の変化を目視で観察し、下記の基準で評価した。

○: 全く変化なし

△: 僅く僅か白濁

×: 白濁

- (7) (6)の試験に用いた試験片を3ヵ月放置後、透明性の変化を目視により観察し、下記の基準で評価した。

○: 全く変化なし

△: 透明性がいくぶん低下

×: 透明性がかなり低下

比較例1～5

容量5ℓのオートクレーブに蒸留水2ℓ、

塩化ビニル、厚さ1.1mmのロールシートを作製した。

- (2) (1)のロールシートを約3mm角のペレット状に切り、高化式フローテスターを用いて、定温法(180℃)により流動性を評価した。
- (3) (1)のロールシートを4×2mm角に切り、オープンを用いて、JIS-K7212に基づき、190℃下での熱安定性を評価した。
- (4) (1)のロールシートを4枚重ねて、7分間熱プレス(180℃、50kg)して、厚さ4mmのプレスシートを作製した。このプレスシートからJIS-K7111に基づきシャルビー衝撃試験片を作製して耐衝撃性を評価した。
- (5) (4)で作製した厚さ4mmのプレスシートから15mm角の試験片を作製して、JIS-K7206に準じて測定を行い、1kg加重、0.1mm侵入時のピカント軟化温度を測定し

塩化度75%のポリ酢酸ビニル3g、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート1g、ポリ-ε-カプロラクトンとヘイドロキシエチルメチルメタクリレートのエステル(数平均分子量800)50gと塩化ビニル950gを仕込み60℃で5時間重合した。その後生成物をろ過、乾燥することにより均一な白色微粒子として比較例(1)の共重合体を得た。この共重合体の数平均分子量は52,000であった。

更に、通常の重合方法により、塩化ビニル単独重合体(2)(数平均分子量43,000)及び同(3)(数平均分子量61,000)を合成した。

これら(1)(2)及び(3)の重合体を、実施例17～32と同様にしてロールシート及びプレスシートを作製しそれぞれの物性を測定し、これらを各々比較例1～3とした。更に、(2)及び(3)の重合体100重量部に、ポリ-ε-カプロラクトン(数平均分子

子量7100)を10重量部混練して実施例
17~32と同様にして評価し、比較例4及
び5として表2に併記した。

表 2

測定項目	実施例系											比較例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	1	2	3	4	5
流動性 せん断応力10%の 時のせん断速度 (10 ⁻⁵ s ⁻¹)	64	57	56	52	49	49	49	50	60	62	67	56	56	57	67	65	49	48	18	60	40
熱安定性 ギャオープンによる 黒化時間 (hr)	50	50	50	50	55	55	55	55	55	45	45	50	50	50	50	50	35	45	50	45	50
耐衝撃性 シャルピー衝撃強度 (kg-cm/cm)	35	34	37	38	47	50	47	49	52	30	27	34	33	33	33	33	34	21	33	19	31
ピーカフト軟化温度 (℃)	761	763	766	770	772	769	775	763	758	753	747	761	760	762	746	750	721	748	767	735	751
移行性 ポリスチレンシート ABSシート	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—	×	×
透明性 3ヶ月後	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—	×	×

4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図はそれぞれ実施例1で得られた塩化ビニル系共重合体の赤外吸収スペクトル、及び ^1H -核磁気共鳴スペクトルを示す。

特許出願人

徳山化学株式会社

